礬土-珪酸系耐火物のマトリックスの研究

河 内 通・滑 石 直 幸

(播磨耐火煉瓦株式会社)

Some Studies on Matrix in Alumino-silica Refractories

By Tōru KOCHI and Naoyuki NAMEISHI

(Harima refractories Co.)

The performance of alumino-silica refractories for steel ingot making depends upon the nature of their matrix part which is changed by the minerals used as the raw materials as well as by the composition of the refractories.

In this study, various tests were carried out on several bricks having different matrix part which were prepared under definite moisture content of raw materials, fixed moulding pressure and burning temperature, using definite kinds of clay, pyrophyllite and grogs calcined at different temperatures.

It has found that the porosity of the brick was larger when the grog calcined at higher temperature was used.

Higher corrosion resistance was obtained for pyrophyllite matrix than precalcined clay matrix, whereas the spalling tendency was improved by the latter, in spite of its higher modulus of elasticity, due probably to its lower thermal expansion.

緒 言

礬土-珪酸系耐火物の製造にあたっては、これが比較的清浄な雰囲気の中で長時間高温に曝される場合と、粉塵、スラグ、溶鋼等の高温で、しかも急激な機械的侵蝕 (Erosion)、あるいは、化学的侵蝕 (Corrosion) が同時に行われるような環境に使用される場合とでは、これらの条件を考慮した製造方式がとられなくてはならない。後者の場合、特に製鋼工場における造塊作業に使用される諸種煉瓦については、スラグによる侵蝕は、他の耐火物と同様そのマトリックス部分に集約的に行われることは、実験室的にも、また実際作業でも、しばしば認められる事実である。したがって十分に煉瓦を焼締めて、粒部分との融着を完全に行えば、この限りでもないが、これは他の重要な物理的性質を犠牲にするきらいがあり、低温度焼成の煉瓦では、なるべくマトリックス部分に耐蝕性をそなえた原料を配すべきである。特に造塊煉瓦は、鋼種、脱酸形式、注入法、あるいは、スラグの成分等によって、消耗度は著しく相違し、さらに使用時の煉瓦の熱間粘性が大きく影響する。したがって煉瓦の成分としては、高礬土、あるいは、高珪酸のいずれを選ぶかは早計には断じ難いが、両者について共通する条件は真気孔率の低いことである。このような見地から、われわれは礬土-珪酸系耐火物のマトリックスの研究の一部として、粘土-蠟石-シャモット系の各点について、各原料を微粉碎した配合を作り、成形水分、成形圧、焼成

条件を一定にして、小型ブリケットを作製して焼成収縮、気孔率、見掛け比重の変化を比較検討した。また配合シャモットについては 900~1000°C、1100~1200°C、1400~1500°C の範囲に焼成されたもの 3 種を使用、シャモット焼成度の影響も併せて考察した。なお、シャモットと蠟石の配合割合を規則的に変化させ、しかも気孔率の比較的同様な試料について、耐火度、熱間粘性、荷重軟化、熱膨脹、耐侵蝕性、弾性率、スポーリング性等について比較検討した。

I. 試料の作製

本実験に使用した原料は、伊賀上野産木節粘土と、これを 900~1000°C、1100~1200°C、1400~1500°C に煅焼したシャモットと福渡蠟石 (SK 29 番) を使用した。福渡蠟石はかなり多くの遊離石英を含有するパイロフィライト系蠟石である。粘土はあらかじめ乾燥し、シャモットおよび蠟石三者共に 1600 孔/cm² 以下に微粉碎した。珪酸礬土系耐火物の諸性質を論ずる場合、原料独自の性質によって受ける影響は著しいが、特に水分粒度、成形圧、焼成温度等は成品煉瓦の品質に極めて大きな要因となるものである。したがって、添加水分は一応各配合について 10% とし、成形圧は 300 kg/cm² に一定した。各原料の配合は、粘土-蠟石-シャモットの三成分をとり、三角図表上の各点 60 種を選び、それぞれ 1 kg の配合を作り、十分に混合して、これを三等分し、40×115 mm の金型を使用

して各種 3 ケずつ成形した。焼成は製造現場角窯を使用し、1400°C 前後に焼成した。延焼成時間 130 時間を要した。使用原料の化学成分および耐火度を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of raw materials

Row materials	Component						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig.loss. SK
Iga Soft Clay	49.84	31.98	0.82	0.67	0.30	0.22	13.32 33.0
Fukuwatari Pyrophyllite	77.30	18.05	0.06	0.59	0.13	0.20	3.27 28.5

Fig. 1 に配合表を示す。

Fig. 1 Raw material component of each briquette under test

Fig. 2 Cracking appearance after firing

Table 2 Characteristics of matrix bricks, composed from pyrophyllitic to chamotte rich

No.	SK	Relative viscosity at high temperature			Refractoriness under load			Expansion Percent at 1000°C	Spalling resistant		Modulus of elasticity kg/cm ² × 10 ⁵	Chemical comp.	
		Start softening °C	Softening down °C	Elongation mm	T ₁ °C	T ₂ °C	T ₃ °C		Crack start	Break-down cycle		SiO ₂	Al ₂ O ₃
32	29.5	1615	1685	41	1480	1500	1550	0.910	1	6	0.515	70.82	27.00
33	30.0	1620	1690	50	1490	1535	1590	0.831	1	4	0.551	69.54	28.34
34	30.4	1630	1695	33	1495	1520	1580	0.776	1	6	0.775	68.10	29.63
35	30.6	1635	1697	100				0.739	1	6	0.845	66.38	29.94
36	31.0	1640	1700	51				0.676	1	6	0.827	65.68	31.13
37	31.3	1640	1700	29				0.650	1	7	1.169	64.78	31.96
38	31.5	1640	1700	26				0.617	1	8	1.261	63.86	32.12
39	32.0	1650	1710	25				0.593	2	8	1.462	62.34	33.17

II. 試験方法と実験結果

上記各温度焼成シャモットを使用した粘土—蠟石—シャモット各配合焼成物全数について、焼成後の亀裂、成形時のラミネーション、焼成膨脹収縮率、見掛比重、見掛気孔率を測定し、なお粘土 30% を配合したシャモット蠟石系について、耐火度、熱間粘性、荷重軟化、加熱膨脹性、弾性率、スポール性等を測定し粘土 20% 配合したシャモット蠟石系の各配合につき、塩基性鉱滓による耐侵蝕性を比較検討した。

試験方法は下記の通りである。

A) 熱間粘性試験 堅型タンマン管電気炉中に、20φ × 110 mm の試料をニクロム線で懸垂し、下部より 1/3 の所を加熱、溶融、切落させ、切落初めの温度、切落終了の温度および切落後の試料の延びと、その状態を比較した。加熱速度は 6°C/min である。

B) 加熱膨脹試験 堅型押棒式装置を使用。試料の大きな 16φ × 60 mm の丸棒を用い、加熱速度は 4°C/min, 最高温度 1000°C までを測定する。

C) 弾性率 常温弾性率測定には、河嶋式試験装置を使用。試料の大きさ 3 × 20 × 110 mm の平板を供試した。なお測定値の算出には、鏡と尺度との距離 1000 mm における挺子倍率 1163 倍、荷重倍率 5.86 倍の恒数を用いた。

D) スポーリング 試料の大きさ 40 mm 立方。全面加熱、急熱 1000°C、水冷方法を用い、亀裂開始および破壊までにいたる回数で比較した。

E) 侵蝕抵抗性試験 堅型エレマ電気炉を使用し試料の大きさ 25φ × 110 mm を供試した。黒鉛坩堝の内容容 60φ × 170 mm, 試験温度 1400°C × 20 分である。使用スラグの成分は SiO₂ 20%, FeO + Fe₂O₃ 35%, MnO 5%, CaO 25% のかなり Fe 分の高い平炉スラグを使用した。スラグは毎回これを取換え、1 回に 3 個の試料を同時に挿入して比較した。被蝕率はスラグ面下の被蝕された容積に対する原容積の比率で示した。

Fig. 2 に配合の変化に伴う焼成後の亀裂状態を示し、Fig. 3 にシャモット焼成度を異にした系について収縮率の分布図を、Fig. 4 に見掛比重、Fig. 5 に気

孔率の変化の傾向を示す。Table 2 に粘土 30% 添加せる場合のシャモット蠟石系の耐火度、化学分析、熱間粘性、荷重軟化 1000°C における膨脹率、スポール性、弾性率等を示す。

Fig. 6 に加熱膨脹曲線 (粘土 30%), Fig. 7 に弾性率, Fig. 8 に塩基性銨滓による侵蝕率を示す (なお耐蝕性の比較試料は粘土 20% 添加の配合について行った)。Fig. 9 に気孔率と収縮率との相関を示す。

III. 結果の考察

1) 焼成亀裂とラミネーション シャモット煉瓦を焼成する場合、焼成亀裂、ヘヤークラック、あるいは成形時に生ずるラミネーション等は、現場的に問題になる点であり、特に生粘土を多量に使用するような場合には、焼成方法を十分に検討しなければならない

い。礬土—珪酸系煉瓦を製造する場合、使用目的にしたがって、配合比の変更は常に行われることであり、これに伴ってマトリックス部分の粘土、シャモット、礬石比は異なって来る。今回同一条件で焼成した各配合の焼成後の状態は Fig. 2 に見られるようである。すなわち、

- (A) マトリックス部分の生粘土が 50% より多くなれば、大体において大なり小なりの亀裂が入ってくる。
- (B) 礬石—粘土系ではほとんど亀裂が入り、特に礬石成分が多くなるとラミネーションが出る傾向が強い。
- (C) したがって、シャモット煉瓦を製造する場合には、シャモットの特に微粒子の量と、結合粘土の割合を考える必要があり、礬石をマトリッ

Fig. 3 Linear changes after firing in periodic kiln

Fig. 4 Distribution of apparent specific gravity after firing.

クス部分に多く配合する場合には、マトリックス部に 20% 以上のシャモットを配した方がよい。

2) 収縮率 収縮率は寸法を規定する上に最も重要な要素である。今、粘土—蠟石—シャモットの各系について同一焼成条件で、シャモットの焼成度が如何に収縮率に影響するかを検するに、

- (A) 900~1000°C 前後で煨焼したシャモットを使用する場合、収縮率はほとんど蠟石の添加量のみによって左右される。
- (B) この場合、低温煨焼シャモット単味のマトリックスは、生粘土単味よりも収縮率が大い。すなわち、粘土にシャモットを添加する程収縮率は増加している。
- (C) 粘土—蠟石系では、蠟石約 70% で膨脹収縮が 0 になっている。さらに蠟石を増加すれば、永久膨脹を示すが、気孔率の項で見られるように 70% 蠟石添加附近の場合が最も気孔率が高く、蠟石単味になると、却ってまた低下する傾向がある。
- (D) 全般的にシャモットの焼成度が高くなれば、収縮率が減少するが、シンターの移動は蠟石およびシャモット配合量の多い分野で著しい。
- (E) シャモットの焼成温度が高くなるに伴って、収縮率は粘土の影響が著しくなり、蠟石とシャモットの配合比にはあまり関係がなくなる。
- (F) したがって、寸法を規定する面からは、マトリックス部のシャモットは出来るだけ高温焼成し、粘土は 50% 以下が望ましい。

3) 見掛比重の変化 見掛比重は、原料の転移性と密封気孔の生成量の多寡によって異なってくる。一

般に蠟石は 1300°C 前後から、また粘土は 1100°C 前後から低下するが、高アルミナ質原料は、却って増加する傾向がある。今回実験に供した蠟石は、かなり遊離石英を有するものであり、木節粘土は 1100°C 以上 1500°C までは、ほとんど焼成による変化は見られないものであった。各配合について検討すれば、次のようである。

- (A) 見掛比重の低下は主として蠟石の増加割合に影響され、また粘土配合の多い分野で、見掛比重が低下するのは、密封気孔が増加するためと考えられる。
- (B) 粘土—シャモット系で、シャモットが増加するに伴って、焼成後見掛比重が増加するのは、微粉碎と焼成によってシャモット中の密封気孔が開放気孔に変るためと思われる。
- 4) 見掛気孔率の変化 礬土—珪酸系耐火物の気孔率は、主に耐蝕性、あるいはスポール性の見地から大きな問題となって来る。

諸石¹⁾はシャモット煉瓦では 5% 以上の密封気孔の存在が、極めて耐スポール性を減ずることを、耐圧強度の低下率から実験的に証明しているが、耐スポール性は適当な粒度調整、あるいは Ensner²⁾ 等の述べているように、気孔の状態、さらには、藤井³⁾ の述べている。むしろ、耐火煉瓦中に 10% 以上の量を占めるマトリックスのガラス質の成分に影響されるところが大きいと思われる。したがって、煉瓦の気孔率を論ずる場合、シャモット粒子自体の気孔率よりも、それらの結合体の気孔率、あるいは、気孔の形態が問題となって来る。また、シャモットの焼成度、あるいは、蠟石微粉の混合割合から受ける影響も、実際煉瓦を製造する場合には併せて考える必要がある。シャモット—

Fig. 5 Apparent porosity distribution after firing

蠟石-粘土系の各点について得られた結論は、次のようである。

- (A) 煉瓦の焼成条件を一定にした場合、煨焼シャモットは 1000°C 前後で焼成されたものの方が高温焼成のシャモットに比して著しく気孔率は小さくなる。
- (B) 粘土-シャモット系では、シャモットの焼成度の如何にかかわらず、添加シャモット 30% 以上で、密封気孔を減ずることが出来る。
- (C) 粘土-シャモット系に 蠟石を添加する場合、低温焼成シャモットを使用した場合は、蠟石の増加と共に気孔率は増加するが、高温焼成シャモットを使用した場合は、シャモット-蠟石の量比よりも、粘土の影響の方が大きい。
- (D) 1200°C 以上でシャモットを焼成すれば、シャモット焼成度の気孔率への影響はほとんど現われない。これは木節粘土が 1200°C 以上で見掛比重、気孔率、収縮率が一定するためと考えられる。
- (E) 粘土-蠟石系では、蠟石 60~70% 附近が最も気孔率高く、この意味で、蠟石質マトリックス配合とするためには適当な結合剤を添加することが望ましい。

5) 収縮率と気孔率の関係 ブローティング性、その他特殊な場合を除いて、シャモット煉瓦では一般に収縮率と気孔率とは逆比例の関係にあるのが普通である。シャモット-蠟石-粘土系では、蠟石の配合量が増加する程、気孔率は増加し、収縮率は減少するが、二、三の留意すべき点を述べれば次の通り。

- (A) 1000°C 前後に煨焼したシャモットを使用すれば、収縮率と気孔率とは、むしろ逆の関係が出る。すなわち、シャモットの添加量を増加するにつれて収縮率が増加し、さらに気孔率も増加する。
- (B) 高温焼成シャモットと粘土間では、直線的逆比例関係にある。
- (C) 蠟石の多い分野では、収縮率が減少するにもかかわらず、気孔率も減少する。

6) 膨脹性状

- (A) 純シャモット質から蠟石質に変るにしたがつて膨脹率が大きくなることは常識通りである。
- (B) クリストバライトとトリジマイトの変態膨脹以上の温度では、加熱膨脹率はほとんど変化なく、珪石煉瓦のマトリックス、すなわち(トリジマイト+ガラス質)の集合体より著しく膨脹率は小さい。
- (C) 蠟石質からシャモット質に移るにしたがい、クリストバライトの変態膨脹率が低下し、転移

Fig. 6 Thermal expansion of briquette from Chamotte to pyrophyllitic matrix

温度は 200°C と 230°C 前後の 2 種がある。

- (D) トリジマイトの変態膨脹もみられるが、その消長は不規則である。

7) 弾性率とスポール性 礬土-珪酸系耐火物に限らず、耐火煉瓦の具備すべき最も重要な特性は、耐蝕性と耐スポール性である。耐熱性を支配する要因は、機械的強度、熱(温度)伝導率、弾性率、膨脹係数等の主要因のほか、原料の産地による特性⁴⁾、ドライプレス、または Stiffmud 等の成形要因⁵⁾、気孔率および密封気孔の量¹⁾と形態⁶⁾、粒度組成、化学成分、構成鉱物、シャモットと結合粘土の成分的な組合せ、ガラス質物の性質等、複雑な要因によって影響される。

元来シャモット煉瓦を製造する場合には熱変化時に生ずる局部的歪を最少ならしむるため、ひいては、均一な被蝕性を与えるためには、シャモットと結合粘土は同一原料を配すべきであるが、原料に制約されて数種の原料を配合するのが一般である。結合粘土を異にするシャモット煉瓦の耐熱性について、山内⁷⁾は化学的には比較的珪酸質のシャモットについては、アルミ

Fig. 7 Relation between deflection and weight in chamotte pyrophyllite matrix

ナに富む粘土がよく、反対にアルミナ質のシャモットに対しては、比較的珪酸に富む粘土を配した方がよく、物理的には中位の弾性率を示すもの（これに関しては W.R. Morgan⁸⁾ も同一結論を出している）がよいとされ、河合幸三⁹⁾ は化学成分的には Al_2O_3 35~40%で、構成鉱物としてはカオリナイトがよいと結んでいる。スポール性に及ぼす弾性率と膨脹係数との間には、M.C. Booze⁹⁾ は比較的高い膨脹係数を示すものも、高い弾性を示すことによって、スポール性が付与されることを論じている。また、多孔質な煉瓦は、低温度では比較的強いが、激しい熱変化に対して非常に不安定な傾向が見えるもので、煉瓦の気孔率より耐熱性を判定する場合には往々誤りが生ずることになる。したがって、上記の諸説から、一応スポール性を左右すると思われる要因、すなわち、成形水分、圧

Table 3 Modulus of elasticity of various brick sand their matrix part

Clay	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Matrix brick		Modulus of elasticity	Matrix brick from siliceous stone	Modulus of elasticity	Other various bricks	
	Pyrophy.	Chamotte					
30	70	0	0.515×10^5	Tamba-Akasiro	1.375×10^5	Blast rurnace bottom (H.W)	1.15×10^5
30	60	10	0.551×10^5	Tamba-Aosiro	1.773×10^5	Cement kiln Al ₂ O ₃ 35%	$0.4 \sim 2.3 \times 10^5$
30	50	20	0.775×10^5	Wakasa-Aosiro	2.126×10^5	hot stove High alumina	$0.4 \sim 0.8 \times 10^5$
30	40	30	0.845×10^5	Youra-Chart	0.689×10^5	Magnesia brick	$0.03 \sim 0.1 \times 10^5$
30	30	40	0.827×10^5	Mikawa Quartzite	1.760×10^5	Carbon brick	1.3×10^5
30	20	50	1.161×10^5	Silica brick bat	0.929×10^5	Carborundum Br.	0.03×10^5
30	10	60	1.261×10^5	Silica brick of openhearth roof	0.721×10^5	Heat insulating Br.	0.09×10^5
30	0	70	1.402×10^5				

力、粒度、焼成法、気孔率等を除いた蠟石-粘土-シャモット系についていわゆるマトリックス部分について弾性率を測定し、膨脹性状とも併せて、耐スポール性を比較検討してみた。なお、Table 3 の弾性率は 0.6 kg 荷重の場合の値を示した。

- (A) マトリックス部分の弾性率は、シャモット系より蠟石質に移るにつれて漸次低下する。
- (B) 耐スポール性は、シャモット質の方が蠟石質よりやや強い。これはシャモット質の低膨脹性に起因すると思われる。
- (C) したがって、蠟石質マトリックス部は耐スポール性を与えるためには、適当な結合剤、あるいは珪化剤を使用して、ガラス質の組成を変える必要がある。
- (D) なお、珪石煉瓦のマトリックス部の弾性率は、Table 3 のようにその成因、転移性によって、かなりの差違が認められ、この点は蠟石、あるいは、粘土についても究明する必要がある。

珪石煉瓦は、マトリックス部単味よりも粒度調整を行うと、弾性率は 1/2 程度に減ずる。これは粒度調整を行うことによって、耐スポール性を付与することが出来るという実験的基礎を与えている。

8) 耐火度、熱間粘性、荷重軟化の諸問題 礬土-珪酸系耐火物の耐火度については、藤井の述べているように、粒度、あるいは、焼成温度差によっても同一原料で SK 2 番前後の差違が認められており、一般には原料中の不純物の影響を受けて、原料の Al_2O_3 と SiO_2 の比が、そのまま標準錐の成分比による温度と一致しない。

今回行ったシャモット、蠟石、粘土系について、シャモット質より順次蠟石を増加した配合について、すなわち、成分的には Al_2O_3 が順次低下する方向について、耐火度、軟化切落試験および荷重軟化試験を行ったところ、大体次のような結果を得た。

- (A) 耐火度は蠟石質になるにしたがってもちろん低下するが、蠟石が増加するにしたがって標準曲線より低下率が大きくなる。

(B) 軟化切落試験によって得られた切落開始温度と切落温度は、ほとんど標準曲線と同一傾向をたどり、耐火度は切落開始温度と切落温度の中間に位置する。

(C) 切落状態は、シャモット質より蠟石質に変るにしたがって

漸次粘りを増す。

- (D) 荷重軟化温度は、 Al_2O_3 の増加に伴い上昇する。シャモット-蠟石質煉瓦の熱間粘性の問題は、特に耐侵蝕性を論ずる場合に重要な要因となるもので、これらに作用する添加剤およびスラグの影響等の問題も同時に取上げねばならない。

9) 耐蝕性 礬土-珪酸質耐火物の侵蝕はいわゆる機械的侵蝕 (Erosion) と化学的侵蝕 (Corrosion) に大別される。製鋼工場で、最も多く耐蝕性を要求される煉瓦に造塊用煉瓦があり、この良否が直接に鋼塊の原単位と歩留に影響してくる。したがって、過去多くの実験研究が、造塊煉瓦特に取鍋内張、スリーブ、ノズル、湯道煉瓦等を中心に行われている。例えば、煉瓦の化学成分から、 Al_2O_3 分が高い方が侵蝕に強いという説に里井孝三郎¹⁰⁾、W.F. Ford¹¹⁾、河合幸三¹²⁾、D.N. Poluboyarinov¹³⁾ 等の研究があり、高珪酸質が強いという説に、A.T. Green¹⁴⁾、Karl-Otto Zimmer¹⁵⁾、守川喜久男¹⁶⁾等の報告がある。なお、丹羽庄平¹⁷⁾、小沢卯三郎¹⁸⁾等は成分的には Al_2O_3 30%前後が良かったと報告している。R.B. Snow¹⁹⁾ はノズルの侵蝕機構、ブローティング性と非ブローティング性

Fig. 8 Corrosion resistance of charlotte-pyrophyllite matrix from basic open hearth slag.

の各成分煉瓦について実験した結果、ノズルの機械的侵蝕は鋼種によって異なり、アルミニウムキルド鋼を注込む時は耐火度の高い方がよくリムド鋼、高マンガ鋼を注込む時は耐火度の低い方がよい

いと、これ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系のカイヤナイト質煉瓦に MnO または FeO が添加された場合、最初の溶液は 1200°C 前後で起ることを示し、この液体は珪酸分の高い粘土との反応によって出来た粘性の高い溶液に比較すれば流動性の大きいことよるとしている。一方 Mc.Callom²⁰⁾ は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 系で CaO 25~50% の量に対しては Al_2O_3 の多いほど、粘度の大きくなることを示し、また、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の鉍液中への拡散のような場合は、粘性係数は拡散係数に反比例することを示している。諸石勝¹⁾ はノズル拡大量の要因として、注入温度、注入法、脱酸形式、鋼の成分 (C, Mn, Fe) および煉瓦の品質について、現場的作業に統計的手法を適用して検討した結果、注入量の変動、注入方式、注入温度が有意であったとしている。その他荷重軟化温度の高い程、あるいは、 $T_3\text{-}T_1$ (軟化温度差) の高い程、侵蝕率が低いという説や¹⁵⁾、気孔率、耐圧強度、鉍物組成¹²⁾、熱間ガラス質部¹⁸⁾の粘性等数多くの報告がなされているが、要するに侵蝕 (機械的および化学的) は煉瓦の組織面に対して均一

に行われるということが、最も重要な条件と考えられる。この条件を満たすように、原料の選択、粒度の調整、成形法を適用し、さらに侵入するスラグの成分を考慮して、充分な熱間粘性を与えるようにすべきである。焼結耐火物において、特に耐蝕性を考える場合には、粒子とマトリックス部分は同一原料を配することが理想であり (アメリカ Swank 製ブローチング性ノズル、スリーブ等の組織)、さもなくば表面係数を考えてマトリックス部にやや耐蝕性の強い原料を配し、さらに、マトリックス部分の粘性を考慮すべきである。

礬土-珪酸質取鍋煉瓦には従来から高アルミナか、高珪酸かの論議がしきりに行われているが、これはスラグの成分と量、煉瓦の気孔率および作業方式等の影響が大きく、決定的にはまだ最良の組成は求められていないが、組織的には気孔率が低く、物理的には僅かに二次膨脹を示すことが必要である。今回試作した粘土-礬石-シャモット系のかなり一定した条件下での塩基性スラグによる侵蝕試験の結果は次のようである。

- 結合粘土 20% を使用し、礬石を 0~80% 配合したシャモット-礬石質マトリックス煉瓦について、浸漬法で $1400^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ (試料の大きさ $25 \phi \times 110 \text{ mm}$) 試験した結果、礬石質はシャモット質の約 1/2 の被蝕率しか示さなかった。
- 煉瓦の化学成分から云って Al_2O_3 30% が特に良いということも言えず、また、耐火度と荷重軟化温度から云えば、むしろ低い方がよい。
- 侵蝕率はマトリックス部の粘性と関係があり熱間粘性の強い礬石質がシャモット質より耐蝕性がある。
- 今後はさらに各種組成のマトリックス部に MnO , FeO , CaO 等を加えたものの熱間粘性を比較検討し、あるいは、煉瓦に添加してマトリックス部の粘性を改良する鉍化剤、あるいは結合剤を究明すべきである。

結 論

以上、礬土-珪酸系耐火物のマトリックスの研究の一部として、極く限られた原料について、冷間と熱間物理化学性を検討したが、内地産原料は鉍床の規模も小さく (したがって成分の変化が大きく) かつ高礬土質原料の不足している現在、なるべく適材を適所に、あるいは原料の配合にそれぞれの長所を織込むことが必要と考える。気孔率、化学成分等のほぼ似た煉瓦で使用結果に著しい差違の生ずることは常に経験するところであり、この意味でマトリックス部の研究は、これらの総合的な基礎を与えるものであり、従来の煉瓦全体の化学成分、あるいは耐火度その他の品質の測定

Fig. 9 Relation between the linear change and App. porosity after firing

を基礎にして、煉瓦の品質を判定する誤りから、早急に脱却しなければならないと思ふ次第である。

参 考 文 献

- 1) 諸石勝, 播磨耐火煉瓦株式会社創立二周年記念講演会
- 2) G. R. Ensner and W. S. Debenham, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 489 (1952)
- 3) 藤井稔, 窯協, 57 [634] (1949)
- 4) G. R. Ensner and W. S. Debenham, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 489 (1952)
- 5) 同上
- 6) C.E. Moore, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 48 [5] 176-85 (1949)
- 7) 山内俊吉・加藤左織, 窯協, 51 [604] (1943)
- 8) W.R. Morgan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 14, 913 (1931)
- 9) M.C. Booze and S.M. Phelps, *J.A.C.S.*, 8, 361 (1925)
- 10) 里井孝三郎, 窯協, 48, 12-18 (1940)
- 11) W.F. Ford, J. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 5 [11] 461-503 (1951)
- 12) 河合幸三・篠原武夫, 窯協, 51 [601] (1943)
- 13) D.N. Poluboyarinov and I.V. Smirnova, *Ogneupory*, 17 [2] 71-81 (1952)
- 14) A.T. Green, A.E. Dodo, *Iron and Steel*, Spec. Rept. No. 32, 293-322 (1946)
- 15) Karl-otto Zimmer, *Stahl und Eisen*, 73, 411-416 (1953)
- 16) 守川喜久男・小谷良男, 耐火物工業, 17, 208-16 (1953)
- 17) 丹羽庄平, 耐火物工業, 16 (1953)
- 18) 小沢卯三郎外, 名古屋工業技術試験所報告, 3 [9] (1954)
- 19) R.B. Snow and James A. Shea, *J.A.C.S.*, 32 [6] 187-94 (1949)
- 20) Mc. Callom and L.R. Bavrett, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 51, 523 (1952)

(7/15/55 受付)

報 文
ORIGINAL PAPER
No. 5

シャモット質耐火煉瓦坯土の最密 充填に関する一考察

圧縮比容曲線—気孔率—原料の特性の相互関係

長 崎 勸・天 藤 森 雄

(九州耐火煉瓦株式会社)

Some Considerations on the Most Dense Packing of the Grog Grains in the Manufacture of Fire Clay Bricks

Relations on the Property in System, Compressive
Specific Value-Porosity-Raw Materials

By Susumu NAGASAKI and Morio AMAFUJI

(Kyūsyū Fire Brick Co., Ltd.)

The authors could sufficiently study the theory about the dense packing of the grog grains from the detailed reports, which were made by H.E. White & S.F. Walton or by A.E.R. Westman & H.R. Hugill.

They applied the above theory on the practical operations and obtained some interesting results.

For instance the following facts were found by them that the proper value of Specific volume of raw materials affected the property of packing grains, and moreover the limit of lowest porosity was defined against the products of fire clay bricks.

緒 言

粘土—水—空気系 (clay-water-air system) の成形機構については、圧縮比容曲線によって理解することが出来る (第1図)。この考え方を耐火煉瓦の成形に関して考察した例を昭和29年4月窯業協会大阪支部主催学術講演会で発表した。その際耐火煉瓦素地坯土の

比容の性質全般について、あらかじめ系統的に究めておくことの必要を力説した。

耐火煉瓦の製品の性質を向上させるためには、まず素地坯土の最密充填を論議しなければならないが、圧縮比容曲線はこの目的を果すためにはなほ有効な役割を果すものであると思う。この論文では主として圧